

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027136

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

C07D301/12  
B01J 31/18

(21)Application number : 06-162460

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 14.07.1994

(72)Inventor : NOYORI RYOJI  
SATO KAZUHIKO  
OGAWA MASAMI

## (54) PRODUCTION OF EPOXY COMPOUND

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy compound in high selectivity and yield by reacting olefins with hydrogen peroxide in the presence of an  $\alpha$ -aminomethylphosphonic acid with tungstic acids and a catalyst in an organic solvent.

CONSTITUTION: This method for producing an epoxy compound is to carry out the oxidizing reaction of olefins such as an aliphatic olefinic unsaturated hydrocarbon with an equimolar amount or more of aqueous hydrogen peroxide (preferably a molar amount of 1.5-5 times) in the presence of (A) an  $\alpha$ -aminomethylphosphonic acid of the formula (R1 to R3 are each H, a 1-18C alkyl or aryl), (B) tungstic acids such as tungstic acid (or an alkali tungstate) and (C) a phase-transfer catalyst such as quaternary ammonium salts (containing a nitrogen ring) in an organic solvent comprising preferably an aromatic hydrocarbon.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3662038

[Date of registration] 01.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27136

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

C 0 7 D 301/12

B 0 1 J 31/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平6-162460

(22) 出願日

平成6年(1994)7月14日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 野依 良治

愛知県愛知郡日進町梅森新田135-417

(72) 発明者 佐藤 一彦

愛知県名古屋市千種区北千種1丁目9番11号

(72) 発明者 小川 雅己

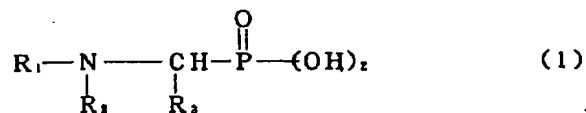
岐阜県可児市愛岐ヶ丘5-9

(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 工業的に有利な条件でオレフィン類を過酸化水素水で酸化するエポキシ化合物の製造方法を提供する。

【構成】 一般式(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸、タングステン酸類および相間移動触媒の存在下、有機溶媒中で、オレフィン類と過酸化水素水とを反応させるエポキシ化合物の製造方法。



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~18のアルキル基またはアリール基を表す)

1

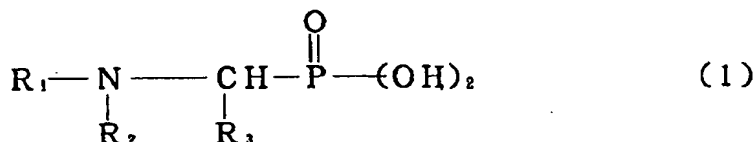
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種の一般式(1) (化1) \*

\*で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸、

【化1】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基またはアリール基を表す)

タングステン酸類および相間移動触媒の存在下、有機溶媒中で、オレフィン類と過酸化水素水とを反応させることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

【請求項2】 一般式(1)において、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  が水素原子、 $\text{R}_3$  が炭素数1～18のアルキル基またはアリール基である $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸を用いる請求項1記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項3】 有機溶媒が芳香族炭化水素である請求項1または2記載のエポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン類と過酸化水素水からエポキシ化合物を製造する方法に関し、さらに詳しくは、高収率、高選択性のエポキシ化合物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、オレフィン類と過酸化水素水との反応によるエポキシ化合物の製造方法では、オレフィン類のエポキシ化合物への転化率および選択率が低いため、その改良のため、特定の酸化触媒を使用する製造方法が提案されている。例えば、特定の元素の誘導体と相間移動触媒を使用する方法(特開昭57-156475号公報)がある。この方法では、第4級アンモニウム塩類等の相間移動触媒を用いることにより、水を除去しながら反応を行う操作が不要である。しかし、大過剰のオレフィンを反応に供して実施するため、オレフィンの転化率が必然的に低くなる欠点があり、かつ、反応系に導入する水を極力少なくするため、比較的高濃度(50%)の過酸化水素水を使用しているため取扱が困難であり、設備上の経済性も不利な方法である。

【0003】また、取扱容易な比較的低い濃度の過酸化水素水を使用する方法として、第4級アンモニウム塩類と周期律表第V族元素およびタングステンのヘテロポリ酸イオンとの塩またはその過酸化物からなる酸化触媒を用いて、オレフィン類と過酸化水素水とを有機溶媒中で反応させる方法がある(特開昭62-234550号公報)。この方法では調製した触媒塩を予め過酸化水素水中で処理するか、または、過酸化水素存在下に触媒を調製することにより、活性を高めた触媒が調製可能とされ

る。しかし、この方法ではハロゲン化炭化水素が好ましい溶媒として使用されており、芳香族炭化水素溶媒の使用は実用的ではなかった。即ち、触媒として有機タングストリン酸を用いた水-有機溶媒の2層系での1-オクテンのエポキシ化反応について報告されているが、有機溶媒としてクロロホルムを使用した場合には収率80%程度であるのに対し、ベンゼンを使用した場合には収率が33%と低いことが判る(Ishii, et. al., J. Org. Chem. 53, 3587 (1988))。また、近年、地球環境に対するニーズからハロゲン化炭化水素の使用禁止または制限が要望されており、非ハロゲン系の有機溶媒中でのオレフィン類のエポキシ化合物への転化率および選択率が高い酸化触媒を用いたエポキシ化合物の製造方法が求められていた。

【0004】

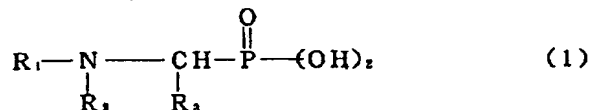
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記の事情に鑑み、工業規模で取扱容易な比較的低い濃度の過酸化水素水を用い、炭化水素溶媒等の非ハロゲン系の溶媒を用いても、オレフィンのエポキシ化合物への転化率および選択率の高い酸化触媒を用いたエポキシ化合物の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、少なくとも一種の一般式(1) (化2)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸、タングステン酸類および相間移動触媒の存在下、有機溶媒中で、オレフィン類と過酸化水素水とを反応させるエポキシ化合物の製造方法に関するものである。

【0006】

【化2】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基またはアリール基を表す)

また、一般式(1)において、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  が水素原子、 $\text{R}_3$  が炭素数1～18のアルキル基またはアリール基である $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸類を用いる上記のエポキシ化合物の製造方法、さらにまた、有機溶媒が芳

香族炭化水素である上記のエポキシ化合物の製造方法に関するものである。

【0007】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の製造方法において使用する触媒は、一般式(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸類、タングステン酸類および相間移動触媒を含むものである。一般式

(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~18のアルキル基またはアリール基である。アルキルとしては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、セチル、ステアリル等が、アリールとしては、置換基を有していてもよいフェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0008】一般式(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸類のアミノ基はアルキル基、アリール基等で置換されていてもよいが、窒素原子上の水素原子が何らかの形で関与して反応活性種を活性化するものと思われる。  $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸類の中でも特に窒素上に少なくとも1つの水素原子を残している $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸類が有用である。 $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸類の具体例としては、アミノメチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノエチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノプロピルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノブチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノペンチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノヘプチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノヘキシルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノヘプチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノオクチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノノニルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノ $\alpha$ -フェニルメチルホスホン酸などが挙げられる。これらの $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸は単独で使用しても、2種以上を混合使用してもよい。

【0009】タングステン酸類とは、一般に水中でタングステン酸アニオンを生成しうる化合物であって、例えば、タングステン酸、タングステン酸アルカリ、タングステン酸アンモン、三酸化タングステン、三硫化タングステン、六塩化タングステン、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、ホウタングステン酸等を挙げることができる。タングステン酸類は単独で使用しても、2種以上を混合使用してもよい。

【0010】相間移動触媒としては、第4級アンモニウム塩類、窒素環含有第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩、大環状ポリエーテル類等が挙げられるが、第4級アンモニウム塩類または窒素環含有第4級アンモニウム塩類が好ましい。第4級アンモニウム塩類の具体例として、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルエチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルアンモニ

ウムクロライド、トリカプリルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。また、これらのプロマイド、ヨーダイド、亜硫酸塩または硫酸塩でもよい。

【0011】また、窒素環含有第4級アンモニウム塩類としては、窒素環がピリジン環、ピコリン環、キノリン環、イミダゾリン環またはモルホリン環などからなる第4級アンモニウム塩類が挙げられるが、ピリジン環からなる第4級アンモニウム化合物が好ましく、具体例として下記のものが挙げられる。アルキル(炭素数8~20の直鎖または分岐のアルキル、以下同様)ピリジニウム塩(例えば、 $N$ -ラウリルピリジニウムクロライド、 $N$ -セチルピリジニウムクロライドなど)、アルキルピコリウム塩(例えば $N$ -ラウリルピコリニウムクロライドなど)、アルキルキノリウムクロライド、アルキルイソキノリウムクロライド、アルキルヒドロキシエチルイミダゾリンクロライド、アルキルヒドロキシモルホリンクロライドなどであり、これらのプロマイド、ヨーダイドまたは硫酸塩でもよい。相間移動触媒は単独で使用しても、2種以上を混合使用してもよい。

【0012】本発明の製造方法においては、一般的には、前記した一般式(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸、タングステン酸類および相間移動触媒を、それぞれほぼ等モル使用し、それぞれの使用量はオレフィン類に対して、0.01~10モル%、より好ましくは0.1~5モル%、最も好ましくは0.5~2モル%使用される。本発明の製造方法においては、一般式

(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸とタングステン酸類を過酸化水素水中で処理し、相間移動触媒を加え有機溶媒で抽出して使用することもできる。しかし、抽出分離することなく、一般式(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸、タングステン酸類および相間移動触媒を混合したものに、有機溶媒および過酸化水素水を加えて反応しても、反応性にはなんら問題がない。

【0013】本発明におけるオレフィン類としては、脂肪族オレフィン性不飽和炭化水素、芳香族オレフィン性炭化水素、脂環式オレフィン性炭化水素が挙げられる。具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、アイコセン、ジイソブチレン、プロピレン3または4量体、シクロアルケンまたはシクロポリエン(例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン)、ジシクロアルカポリエン(ジシクロペン

タジエン、テトラヒドロインデンなど)、アルキレンジシクロアルカン(メチレンシクロプロパン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキセンなど、ビニルシクロアルケン(ビニルシクロヘキセンなど)が挙げられる。これらは2種以上の混合物としても使用できる。本発明に使用できる過酸化水素水の濃度は5~50%、中でも、10%~35%過酸化水素水の濃度が取扱上好ましい。過酸化水素水の使用量はオレフィン類に対し、等モル以上、好ましくは1.5~5倍モル使用される。

【0014】反応溶媒としては、オレフィン類、過酸化水素および生成したエポキシ化合物に対して不活性なものが使用でき、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。具体的には、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、プロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、アルコール(炭素数1~6の1~3級のアルコール、多価アルコール、多価アルコール誘導体)の酢酸エステルなど、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、パークロロエタンなどが挙げられる。

【0015】工業的見地からは、オレフィン類がその溶媒に対して不溶でない限り、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。本発明の方法は、ハロゲン化炭化水素中でも実施できるが、ハロゲン化炭化水素は前記したとおり近年の地球環境に対するニーズから使用禁止または制限が要望されており、その点で好ましくない。

【0016】本発明の一般的な実施態様は、反応器に、一般式(1)で表される $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸とタングステン酸類および過酸化水素水を入れて混合し、pH調整した後、相間移動触媒、オレフィン類および有機溶媒を仕込み、昇温し、反応、熟成させる方法である。なお、工業的には、反応速度と反応熱の除去速度にあわせて、過酸化水素水を徐々に滴下する方法も取りうる。本発明の方法では、反応混合物のpHを調整して反応を行う。pHは、1.0~4.0の間、好ましくはpH1.5~2.5の間、特に好ましくはpH2.0程度が好ましい。反応混合物のpHは硫酸、磷酸等の酸の水溶液を添加することにより調整できる。

【0017】反応温度は、反応速度、過酸化水素の分解を考慮し、通常0~120℃程度、好ましくは20~100℃程度である。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、オレフィン類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。本発明の製造方法では、副生物の生成が少なく、反応後は抽出操作、蒸留操作等の簡単な操作により、過剰の過酸化水素、触媒、水、反応溶媒を除いて目的とするオレフィン類のエポキシ化合物を得ることができる。

## 【0018】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 実施例1

ジムロー冷却器と磁気攪拌子を備えた100mlナス型フラスコにタングステン酸ナトリウム2水和物(660mg, 2.00mmol)、過酸化水素水(30%, 22.7g, 200mmol)およびアミノメチルホスホン酸(222mg, 2.00mmol)を加え、8wt%の硫酸でpHを2.0に調整した。これにトルエン(20ml)、1-オクテン(11.2g, 100mmol)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(808mg, 2.00mmol)および内部標準として*n*-ノナン(621.8mg, 4.85mmol)を加え、90℃で4時間攪拌した。反応をガスクロマトグラフで追跡したところ、収率98%で1, 2-エポキシオクタンを得た。

## 【0019】実施例2

ジムロー冷却器と磁気攪拌子を備えた100mlナス型フラスコにタングステン酸ナトリウム2水和物(330mg, 1.00mmol)、過酸化水素水(30%, 22.7g, 200mmol)およびアミノメチルホスホン酸(111mg, 1.00mmol)を加え、8wt%の硫酸でpHを2.0に調整した。これにトルエン(20ml)、*cis*-3-オクテン(11.2g, 100mmol)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(404mg, 1.00mmol)および内部標準として*n*-ノナン(670.5mg, 5.23mmol)を加え、90℃で1.5時間攪拌した。反応をガスクロマトグラフで追跡したところ、収率99%で3, 4-エポキシオクタンを得た。得られた3, 4-エポキシオクタンを単離精製し、NMRを測定したところ、*cis*-3, 4-エポキシオクタンであった。

## 【0020】実施例3

ジムロー冷却器と磁気攪拌子を備えた100mlナス型フラスコにタングステン酸ナトリウム2水和物(330mg, 1.00mmol)、過酸化水素水(30%, 22.7g, 200mmol)およびアミノメチルホスホン酸(111mg, 1.00mmol)を加え、8wt%の硫酸でpHを2.0に調整した。これにトルエン(20ml)、*trans*-3-オクテン(11.2g, 100mmol)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(404mg, 1.00mmol)および内部標準として*n*-ノナン(676.1mg, 5.23mmol)を加え、90℃で5時間攪拌した。反応をガスクロマトグラフで追跡したところ、収率98%で3, 4-エポキシオクタンを得た。得られた3, 4-エポキシオクタンを単離精製し、NMRを測定したところ、*trans*-3, 4-エポキシオクタンであった。

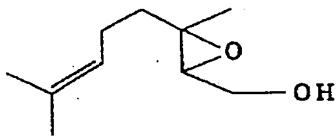
## 【0021】実施例4

## ゲラニオールのエポキシ化反応

ジムロー冷却器と磁気攪拌子を備えた20mlナス型フラスコにタングステン酸ナトリウム2水和物(66.0mg, 0.20mmol)、アミノメチルホスホン酸(22.2mg, 0.20mmol)、および、過酸化水素水(30%, 3.40g, 30.0mmol)を加え、8wt%の硫酸でpHを2.0に調整した。これにトルエン(4ml)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(80.8mg, 0.20mmol)、ゲラニオール(3.85g, 20.0mmol)を加え、90℃で30分攪拌した。反応後有機層を分離し、水層を酢酸エチル10mlで2回抽出した。有機層をあわせ、飽和食塩水10mlで洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、残渣をシリカゲルクロマト(BW-820M, 150g, ヘキサン/エーテル=10:1)により精製し、下記の目的物(化3)2.73g(収率80.0%)を得た。

【0022】

【化3】



実施例 5

表-1

	アミノホスホン酸	収率(%)
実施例 5	アミノメチルホスホン酸	76
実施例 6	$\alpha$ -アミノエチルホスホン酸	78
実施例 7	$\alpha$ -アミノ- $\alpha$ -フェニルメチルホスホン酸	74
比較例 1	$\beta$ -アミノエチルホスホン酸	4
比較例 2	$\gamma$ -アミノプロピルホスホン酸	5
比較例 3	$\alpha$ -ジメチルアミノ- $\alpha$ -フェニルメチルホスホン酸	14
比較例 4	フェニルホスホン酸	13

表-1から、アミノホスホン酸類の中でも、アミノ基の置換位置が $\alpha$ 位であること、アミノ基の窒素原子上に水素原子があること、等が反応活性を高めるのに必須であることがわかる。

【0025】

【発明の効果】本発明にかかる製造方法でエポキシ化合

\* 実施例1の反応時間を3時間とした以外は、実施例1と同様に反応して、ガスクロマトグラフで1、2-エポキシオクタンの収率を分析したところ、表-1(表1)に示す結果を得た。

実施例6~7

実施例5のアミノメチルホスホン酸を、それぞれ $\alpha$ -アミノエチルホスホン酸、 $\alpha$ -アミノ- $\alpha$ -フェニルメチルホスホン酸に換えた以外は、実施例5と同様に反応し、ガスクロマトグラフで1、2-エポキシオクタンの収率を分析したところ、表-1に示す結果を得た。

【0023】比較例1

実施例5のアミノメチルホスホン酸を $\beta$ -アミノエチルホスホン酸に換えた以外は、実施例5と同様に反応し、ガスクロマトグラフで1、2-エポキシオクタンの収率を分析したところ、表-1に示す結果を得た。

比較例2~4

比較例1の $\beta$ -アミノエチルホスホン酸を、それぞれ $\gamma$ -アミノプロピルホスホン酸、 $\alpha$ -ジメチルアミノ- $\alpha$ -フェニルメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸に換えた以外は、比較例1と同様に反応し、ガスクロマトグラフで1、2-エポキシオクタンの収率を分析したところ、表-1に示す結果を得た。

【0024】

【表1】

\*

物を製造することにより、工業的に有利な条件下で目的とするエポキシ化合物を高い収率で製造することができる。本発明のエポキシ化合物の製造方法により得られるエポキシ化合物は、電子部品用の封止材に有用なエポキシ樹脂の製造原料、有機化学薬品、農医薬などの中間体として有用である。